## (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



## 

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 29. März 2001 (29.03.2001)

**PCT** 

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/22512 A2

(51) Internationale Patentklassifikation7:

\_\_\_\_\_

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE00/03238

H01M 8/00

(22) Internationales Anmeldedatum:

18. September 2000 (18.09.2000)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 199 45 715.8 23. September 1999 (23.09.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];

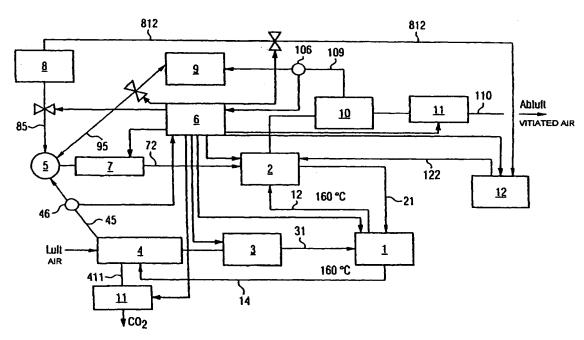
Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE). EMITEC GESELLSCHAFT FÜR EMISSIONSTECHNOLO-GIE MBH [DE/DE]; Postfach 1360, 53786 Lohmar (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BALDAUF, Manfred [DE/DE]; Haundorfer Strasse 21, 91056 Erlangen (DE). GROSSE, Joachim [DE/DE]; In der Reuth 126, 91056 Erlangen (DE). LUFT, Günter [DE/DE]; Lindenstrasse 4, 91207 Lauf (DE). PANTEL, Kurt [DE/DE]; Hauptstrasse 21, 90562 Heroldsberg (DE). PREIDEL, Walter [DE/DE]; Pirckheimerweg 5, 91058 Erlangen (DE). WAIDHAS, Manfred [DE/DE]; Schnieglinger Strasse 285, 90427 Nürnberg (DE). GEBHARDT, Ulrich [DE/DE]; Zedernstrasse 18, 91094 Langensendelbach (DE). BRÜCK, Rolf [DE/DE]; Fröbelstrasse 12, 51429 Bergisch Gladbach (DE). KONIECZNY, Jörg-Roman

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (54) Title: FUEL CELL FACILITY AND OPERATING METHOD FOR THE SAME
- (54) Bezeichnung: BRENNSTOFFZELLENANLAGE UND ZUGEHÖRIGES BETRIEBSVERFAHREN



(57) Abstract: The invention relates to a fuel cell facility and an operating method for the same. The facility is operated at temperatures between 80 °C and 300 °C and guarantees optimum effectiveness because the waste heat from the fuel cell stack is used in at least another way.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzellenanlage und ein Betriebsverfahren dazu. Die Anlage wird bei Temperaturen zwischen 80°C und 300°C betrieben und gewährleistet eine Wirkungsgradoptimierung, weil die Abwärme des Brennstoffzellenstapels zumindest anderweitig genutzt wird.

22512 A2



[DE/DE]; Bahnhofstrasse 17, 53721 Siegburg (DE). **REIZIG**, **Meike** [DE/DE]; Heisterer Strasse 3A, 53579 Erpel (DE).

- (74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGE-SELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, 80506 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): CA, CN, JP, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

## Veröffentlicht:

 Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

## Beschreibung

Brennstoffzellenanlage und zugehöriges Betriebsverfahren

- Die Erfindung bezieht sich auf eine Brennstoffzellenanlage und ein Betriebsverfahren für eine solche Brennstoffzellenanlage. Die Erfindung wird vorteilhafterweise bei einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle angewandt.
- Für den Einsatz in Kraftfahrzeugen werden derzeit sog. DMFC-10 Brennstoffzellen einerseits und sog. PEM-Brennstoffzellen erprobt. Das Konzept der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC = Direct Methanol Fuel Cell) unterscheidet sich von der Wasserstoff-Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM @ Proton Exchange 15 Membrane bzw. Polymer Electrolyte Membrane)-Brennstoffzelle im Wesentlichen dadurch, dass der Brennstoff Methanol direkt, also ohne zwischengeschalteten Reformer, an der Anode umgesetzt wird. Dazu wird in die Brennstoffzelle als Brennstoff entweder reines Methanol oder ein Methanol-/Wassergemisch eingeleitet, das sich an der Anode gemäß der Gleichung 20  $CH_3OH + H_2O --> CO_2 + 6 H^+ + 6 e^$ umsetzt.

Aus der DE 196 256 21 Al ist eine Direkt-Methanol-Brennstoffzellenanlage bekannt, die mit gasförmigem Brennstoff betrieben wird. Dazu ist der Zelle und/oder dem Stack ein Verdampfer vorgeschaltet. Die Anlage sieht außerdem einen dem
Stack nachgeschalteten Kondensator vor, in dem das entstandene Kohlendioxid aus dem Anodenabgas abgetrennt wird, bevor
dieses wieder in den Verdampfer geleitet wird. Nachteilig an
der Anlage ist, dass die Energie für den Verdampfer extern
geliefert werden muss.

Aufgabe der Erfindung ist es, den Wirkungsgrad von bekannten 35 Brennstoffzellenanlagen zu verbessern.

10

15

20

25

30

35

Die Aufgabe ist erfindungsgemäß durch die Merkmale des Patentanspruches 1 gelöst. Ein zugehöriges Betriebsverfahren ist im Patentanspruch 11 angegeben. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

Bei der Erfindung ist eine Brennstoffzellenanlage mit zumindest einem Brennstoffzellenstack, Prozessmediumversorgungsleitungen, elektrischen Leitungen und vorgeschaltetem Verdampfer, bei der zumindest eine Leitung vorgesehen ist, durch die die Wärme von zumindest einem Teil des Stacks in zumindest einem anderen Gerät nutzbar ist. Beim erfindungsgemäßen Verfahren zum Betrieb einer Brennstoffzellenanlage wird die Abwärme zumindest eines Teils des Brennstoffstapels in verschiedener Weise genutzt.

Die Erfindung kann insbesondere an einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle realisiert werden. Dabei ist der Brennstoff ein Alkohol, vorzugsweise Methanol, der direkt in der Brennstoffstelle umgesetzt wird.

Bei der Erfindung wird als Leitung nicht nur ein Rohr, ein Schlauch oder eine sonstige gegenständliche Verbindung zwischen zwei Elementen der Anlage bezeichnet, sondern es kann auch jede sonstige Verbindung, also auch ein thermischer Kontakt so bezeichnet sein. Als "Gerät", das beheizt wird, wird in erster Linie ein Element der Brennstoffzellenanlage wie der Verdampfer, der Kondensator, die Vorheizung für den Brennstoff, das Gerät zur Vorwärmung des Prozessmediums, die Gasreinigungsanlage und/oder der Verdichter bezeichnet. Jedoch ist die Heizung eines außerhalb der Anlage liegenden Gerätes oder Raumes und/oder jede weitere Nutzung der ersten Abwärme sowie die Nutzung der zweiten Abwärme des Brennstoffzellenstapels, nämlich der Abwärme einer der vorgenannten Geräte, auch von der Erfindung mitumfasst. Die Nutzung der zweiten Abwärme beinhaltet z.B. die Nutzung der Abwärme des Verdampfers zur Beheizung eines Wohnraumes oder FahrgastinWO 01/22512 PCT/DE00/03238

3

nenraumes, je nach Anwendung der Brennstoffzellenanlage im mobilen oder stationären Bereich. Die oben genannten Elemente oder Geräte sind alle Wärmetauscher und kühlen die eingeleiteten warmen Gase und/oder Flüssigkeiten ab.

5

10

15

Die Nutzung der Abwärme eines Brennstoffzellenstapels, der in der Fachterminologie kurz als Stack bezeichnet wird, ist zum einen über zumindest ein Abgas und/oder ein erwärmtes Kühlmedium, das z.B. aus dem Stack in den Verdampfer geleitet wird und zum anderen über einen thermischen Kontakt, in dem beispielsweise der Verdampfer im Stack integriert ist, möglich.

Der Verdampfer ist nach einer Ausführungsform mit dem Stack in einem Gehäuse angeordnet und/oder er ist in die Endplatten des Stacks integriert.

Die Integration des Verdampfers im Stack bedeutet beispielsweise auch, dass das zu erwärmende Prozessmedium zwischen den Brennstoffzelleneinheiten zu deren Kühlung durchgeführt wird

20

25

Nach einer Ausführung des Verfahrens wird der Brennstoffzellenstack bei Temperaturen über 80°C und unter 300°C, bevorzugt zwischen 100°C und 220°C und insbesondere bei einer Temperatur von ca. 160°C betrieben. Entsprechend der hohen Betriebstemperatur kann eine DMFC-Anlage nach der Erfindung auch als Hochtemperatur-Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (HTM-Brennstoffzelle) bezeichnet werden.

Bevorzugt wird die Anlage so betrieben, dass wiederverwertba-30 re Bestandteile des Anoden- und/oder Kathodenabgases wie Wasser und/oder Methanol rückgewonnen und/oder im Kreis geführt werden.

So umfasst die Anlage nach einer Ausführungsform einen Kondensator, durch den das Anodenabgas geleitet wird. Dabei wird
das im Anodenabgas enthaltene Gemisch aus Methanol und Wasser
auskondensiert und vom Kohlendioxid abgetrennt. Die auskon-

PCT/DE00/03238 WO 01/22512

4

densierten Brennstoffe werden entweder direkt in den Verdampfer und/oder Mischer zur Bildung des Wasser-/Methanolgemisches eingeleitet oder in einen Tank.

Das Kathodenabgas, in dem Produktwasser enthalten ist, wird nach einer Ausführungsform durch Einleiten in einen Wärmetauscher wie einen Verdampfer und/oder Kondensator gekühlt, so dass das Produktwasser auskondensiert und von der Abluft abtrennbar ist. Das anfallende Wasser wird entweder dem Brennstoff zugeführt zur Bildung des erforderlichen Methanol/Wassergemisches und/oder dem Wassertank eingespeist.

Nach einer Ausführungsform wird das abgetrennte Wasser und/
oder Methanol einem in der Anlage enthaltenen Tank zugeführt.
Dabei ist vorteilhafterweise ein Analysengerät wie ein Sensor
in dem Tank und/oder in einer Zuleitung enthalten, das zum
einen die Flüssigkeitsmenge des Tanks und dessen Temperatur
und zum anderen die Zusammensetzung und/oder Reinheit der
Flüssigkeit und/oder des über der Flüssigkeit stehenden Gasgemisches angibt. Ein entsprechendes Analysengerät kann auch
in anderen Behältern, Leitungen und/oder Geräten der Anlage
vorgesehen sein.

Im Wassertank kann zum Frostschutz auch ein Methanol/Wassergemisch enthalten sein, das bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes von Wasser gewährleistet, dass das Methanol/-Wassergemisch im Tank flüssig vorliegt. Dazu wird ein bestimmtes Mischungsverhältnis Wasser/Methanol manuell oder automatisch über ein Steuergerät eingestellt. Hierfür ist ein Sensor zur Bestimmung des Methanolgehaltes im Gemisch, eine entsprechende Dosiervorrichtung und ein Methanoltank vorteilhaft. Beispielsweise gewährleistet eine Mischung mit 30 Gew.-% Methanol im Wasser einen Gefrierpunkt von ca.

35

30

15

20

25

Die Gasreising erfolgt beispielsweise über einen Adsorber und/oder einen Katalysator, der in Kombination mit dem Kon-

densator oder für sich zur Abtrennung des Methanols, des Wassers, eines Inertgases wie dem Kohlendioxid und/oder eines unerwünschten Nebenprodukts wie Kohlenmonoxid, Aldehyd, Carbonsäure etc. eingesetzt werden kann. Dabei wird das Gasgemisch durch den Adsorber/Katalysator geleitet, der z.B. aus Natronkalk, Zeolithe und/oder einer Membran besteht.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird die Gasreinigung mit Hilfe von Sensoren gesteuert, wobei beispielsweise an jedem Gasauslass ein Sensor angebracht ist, der Temperatur, Zusammensetzung und/oder Menge des in die Umgebung abgelassenen Gases misst und an ein Steuergerät weitergibt.

Die Gasreinigung kann z.B. auch mit dem Kondensator und/oder einem Gerät zur Vorwärmung des Prozessmediums zu einem katalytisch beschichtetem Wärmetauscher, in den das methanolhaltige Abgas eingeleitet wird, kombiniert werden. Für den Kaltstart ist bei dieser Variante eine elektrische Beheizung vorteilhaft, um ein schnelles Erreichen der Arbeitstemperatur der katalytischen Beschichtung zu gewährleisten. Zudem kann die Abwärme aus der Gasreinigung z.B. über einen weiteren Wärmetauscher nutzbar gemacht werden.

Nach einer bevorzugten Ausführung wird die Kühlleistung des Verdampfers zur Kondensation des Abgases genutzt, so dass der Verdampfer und der Kondensator ein Aggregat bzw. einen Wärmetauscher bilden.

Beim Kaltstart ist zur Erzielung eines besseren Anfahrverhaltens ein Schutz vor Einfrieren des Stacks und/oder die Erhaltung der Betriebstemperatur in zumindest einem Teil eines
Stacks der Anlage vorteilhaft. Dazu ist eine Isolation zumindest eines Teils eines Stacks unter Umständen bevorzugt gegenüber der Erhaltung der Betriebstemperatur durch Teillastbetrieb. Diese Isolation wird beispielsweise durch ein doppelwandiges Gehäuse, das unter Umständen mit Latentwärmespeichermaterialien gefüllt sein kann, realisiert. Bei der Isola-

WO 01/22512 PCT/DE00/03238

6

tion eines Teils des Stacks wird der restliche Teil z.B. durch die Abwärme dieses Teils aufgeheizt. Bei der Isolation ist eine Niedertemperaturisolation, vornehmlich gegen Konvektion und/oder Wärmeleitung, vorzugsweise eine Luftspalt- oder Vakuumisolation bevorzugt. Die Nutzung von Latentwärmespeichermaterialien ist vorteilhaft. Vorteilhaft ist auch die Verschließbarkeit zumindest einer Zufuhröffnung einer Prozessmedium- und/oder Kühlmittelzuführleitung beim Abschalten des Stacks, z.B. über elektrisch betätigbare Klappen und/oder Thermostatventile.

Ebenso wie das Gehäuse des Stacks kann zur Vermeidung eines Einfrierens, z.B. des bei der DMFC benötigten Wassers, eine Isolation weiterer Module, Geräte, Leitungen und/oder Tanks der DMFC-Anlage vorteilhaft sein. Der Begriff Modul umfasst nicht nur einen Stack, sondern auch einen Mischer, eine Pumpe, eine Gasreinigungsanlage etc. Dabei ist auch wieder eine Luftspalt oder Vakuumisolation möglich, bevorzugt in Kombination mit Latentwärmespeichermaterialien. Möglich ist auch in Verbindung mit Temperatursensoren eine aktive Beheizung während der Ruhephase der Anlage, wobei die Energieversorgung dafür über einen zusätzlichen Energiespeicher (Hochleistungsbatterie) oder durch Teilbetrieb des Stacks verfügbar gemacht wird.

25

5

10

Nach einer bevorzugten Ausführungsform kann auf den Wassertank ganz verzichtet werden, wenn zum Starten der Anlage eine Starterpatrone zur Verfügung steht, in der das zur Umsetzung an der Anode geeignete Methanol/Wassergemisch fertig vorliegt. Die Starterpatrone kann ein permanentes Reservoir darstellen, das während des Betriebs immer neu nachgefüllt wird, oder es kann sich um einen Einwege-Behälter handeln. Das Volumen der Starterpatrone wird entsprechend der Größe des Brennstoffzellenstacks gewählt. Die Zusammensetzung des Methanol/Wassergemisches in der Patrone liegt bei mindestens 1:1, bevorzugt mit einem Wasserüberschuss. Nach erfolgtem Starten der Anlage wird dann das Produktwasser so im Kreis

WO 01/22512 PCT/DE00/03238

5

10

15

20

25

30

35

7

gefahren, dass es die zur Umsetzung an der Anode erforderliche Wassermenge für das Wasser-/Methanolgemisch liefert. Durch Tanken von reinem Methanol wird beispielsweise bei der mobilen Anwendung der Anlage der größte Energieinhalt pro Volumenteil realisiert.

Ein Anfahren der Anlage beim Kaltstart mit flüssigem Brennstoff ist nach einer Ausgestaltung des Verfahrens vorgesehen, wobei die minimale Stacktemperatur zum Starten durch den Gefrierpunkt des Elektrolyten vorgegeben ist.

Nach einer Ausführungsform wird zum Anfahren der DMFC-Anlage Wasserstoff in den Stack geleitet, weil ein Starten des Stacks mit Wasserstoff bei viel niedrigeren Temperaturen als bei Verwendung des Methanol-/Wassergemisches möglich ist.

Bei dieser Ausführungsform wird ein entsprechender Wasserstoffspeicher, wie ein Palladiumschwamm, ein Druckbehälter und/oder ein Hydridspeicher mitgeführt.

Nach einer Ausführungsform wird der Wasserstoffspeicher, beispielsweise während des Betriebs der Anlage, elektrolytisch aus dem Wasser- und/oder Wasser-Methanoltank wieder aufgefüllt. Die Elektrolyse wird mit einem extra Elektrolysegerät durchgeführt und/oder es wird ein Stack oder ein Teil eines Stacks zur Elektrolyse benutzt.

Bei dieser Ausführungsform kann die für die Elektrolyse erforderliche Energie von einem Teilstack der Anlage direkt und/oder von einem Energiespeicher wie einer Batterie oder einem Kondensator zur Verfügung gestellt werden.

Der nach erfolgtem Starten der Anlage noch unverbrauchte Wasserstoff kann zum Beheizen eines Geräts wie dem Verdampfer benutzt oder einfach in die Gasreinigungsanlage eingeleitet werden.

10

15

20

Man kann zur Erzeugung eines stärkeren Temperaturgradienten das Kühlmedium beim Kaltstart im Gleichstrom führen. Im Gleichstrom heißt dabei, dass das Kühlmedium mit dem oder den Prozessmedia im Gleichstrom geführt wird. Anschließend an den Kaltstart wird durch ein Umschalten auf Gegenstrom ein möglichst gleichmäßiges Temperaturprofil im Stack erhalten.

Nach einer Ausführungsform ist zur Vermeidung von Verunreinigungen der Zelle oder Beschädigungen durch das Eintreten von Fremdkörpern in der Prozessmedium- und/oder Kühlmittelzuführungsleitung (z.B. der Luftversorgung) und/oder sonstwie der Zelle vorgeschaltet, ein Filter vorgesehen. Die Art des Filters ist bevorzugt an die Art der Leitung angepasst, so dass der Prozessmediumszuführungsleitung wegen der schmalen Verteilungskanäle in den Reaktionskammern ein Feinfilter und der Kühlmittelzuführungsleitung ein Grobfilter vorgeschaltet ist. Die Filtration des Prozessmediums kann auch, unter Minimierung des Druckverlustes, durch eine Kombination eines vorgeschalteten Grobfilters mit einem nachgeschaltetem elektrosectischen Filter durchgeführt werden.

Luft kann sowohl als Oxidans als auch als Kühlmedium eingesetzt werden.

Nach einer Ausführungsform ist ein Steuergerät in der Anlage 25 enthalten, in das Informationen und aktuelle Messwerte eingespeist werden wie z.B. das Ergebnis eines Analysengeräts, die Betriebstemperatur und/oder die Temperaturverteilung im Stack, der Verlauf der momentanen Strom-Spannungskurve, der 30 Betriebsdruck, die Volumenströme und/oder die an verschiedenen Stellen herrschende Methanolkonzentration. Das Steuergerät vergleicht dann die eingegangenen Istwerte mit vorgegebenen und/oder errechneten Sollwerten und steuert mit Hilfe von Regeleinrichtungen wie einem Dosierventil, einer Pumpe, einem Abscheider, einem Verdichter, einer Heizung, einer Kühlung, 35 einem Gebläse, einem Druckregelventil, etc. die Anlage automatisch und/oder manuell so, dass eine Übereinstimmung der

Istwerte mit den Sollwerten erreicht wird. Das Steuergerät dient generell zur Optimierung des Wirkungsgrads und/oder zur optimalen Anpassung an die von der Anlage (beispielsweise über den Gaspedaldruck) geforderte Leistung. Insbesondere eine stackspannungsabhängige Leistungsregelung (Fahren der Anlage bei optimaler Lastausnutzung), ein Wassermanagement, das z.B. zusammen mit einer Starterpatrone, das Mitführen eines Wasserstanks überflüssig macht und die optimale Energienutzung der Anlage werden durch das Steuergerät ermöglicht.

10

15

25

30

5

Die Steuerung und Konstruktion der Anlage erfolgt so, dass Heizen und Kühlen der Einzelkomponenten wie Verdampfer, Vorheizung, Verdichter und/oder Vorwärmungsaggregat einerseits, die alle Wärme benötigen und Stack, Kondensator, eventuell vorhandenes Kühlsystem und/oder Wasserabscheider, andererseits, die alle gekühlt werden, unter optimaler Ausnutzung der Energie kombiniert sind.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von zwei bevorzugten 20 Ausführungsbeispielen, die in Blockschaltbildern dargestellt sind, weiter erläutert.

Figuren 1 und 2 zeigen die Blockschaltbilder jeweils einer Direkt-Methanol-Brennstoffzellenanlage. Die Bezugszeichen beider Blockschaltbilder sind für die gleichen Elemente identisch, Leitungen werden so benannt, dass das Bezugszeichen des vorgeschalteten Elements vor das Bezugszeichen des nachgeschalteten Elements gesetzt wird (z.B. ist die Leitung 1311 die Leitung, in der das Fluid vom Element 13 zum Element 11 strömt):

In Figur 1 ist Stack 1 zu sehen, der mit dem Verdampfer 2 einmal über die Prozessmediumszuführungsleitung 21 und zum anderen über die Prozessmediumsabführungsleitung 12 verbunden ist. Gezeigt ist wegen der Übersichtlichkeit nur ein Stack 1 der Direkt-Methanol-Brennstoffzellenanlage, obwohl ein Anlage

WO 01/22512

35

PCT/DE00/03238

mit mehreren Stacks unter anderem mit Niedervoltaggregaten zur Bordstromversorgung unter Umständen vorteilhaft ist.

10

Eine Prozessmediumszuführungsleitung 31 führt vom Verdichter 3 zum Stack 1. Dem über das Steuergerät 6 lastabhängig gere-5 gelten Verdichter 3 ist ein Wärmetauscher oder Kondensator 4 vorgeschaltet, der seinerseits über die Prozessmediumsabführungsleitung 14 mit dem Stack 1 so verbunden ist, dass die Abwärme aus dem Anodenraum des Stacks 1 zur Vorwärmung des Oxidans Luft genutzt wird, weil der verbrauchte Brennstoff 10 durch die Leitung 14 mit einer Temperatur von ca. 160°C in den Wärmetauscher 4 eingeleitet wird. Im Wärmetauscher 4 wird Wasser und/oder unverbrauchtes Methanol vom Kohlendioxid und anderen gasförmigen Verunreinigungen durch Kondensation abgetrennt. Die im Wärmetauscher 4 erhaltene flüssige Phase wird 15 über die Leitung 45 in den Mischer 5 eingespeist. Möglich ist auch eine direkte Einspeisung in den Methanoltank 8 (über eine nicht gezeigte Leitung 48), wobei dann ein Sensor in der Leitung 48 zur Analyse der Zusammensetzung vorteilhaft ist. Die Leitung 45 verfügt über einen Sensor 46, der Informatio-20 nen über Menge, Druck, Temperatur und/oder Zusammensetzung des in der Leitung 45 geführten Gemisches an das Steuergerät 6 liefert. Wegen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt sind weitere, je nach Ausführungsform vorhandene, Sensoren, die in den Leitungen 12 und/oder 14 angebracht sind und die dem 25 Steuergerät Informationen über Menge, Druck, Temperatur und/oder Zusammensetzung des in der Leitung geführten Gemisches liefern. Über die Leitung 411 wird die abgetrennte Gasphase des Anodenabgases in die Gasreinigungsanlage 11 eingeleitet, wo sie von unerwünschten Emissionen befreit wird, be-30 vor sie als Kohlendioxid-haltiges Abgas die Anlage verlässt.

Der Mischer 5 ist über die Leitungen 85 und 95 mit den beiden Brennstofftanks, dem Methanoltank 8 und dem Wassertank 9 verbunden. Die Leitungen 85 und 95 haben jeweils ein Dosierventil, das über das Steuergerät 6 geregelt wird. So gelangt über die Leitungen 85 und 95 nur eine lastabhängige durch das

Steuergerät 6 eingestellte Menge an Methanol und/oder Wasser in den Mischer 5. Aus dem Mischer gelangt das Brennstoffgemisch über die Pumpe 7 in den Verdampfer 2 und von dort in die Anodengasräume des Brennstoffzellenstacks 1.

5

10

15

20

25

30

35

In den Verdampfer 2 wird das Kathodenabgas über die Leitung 12 eingeleitet, so dass, analog zur Schaltung der Anodenabluft über die Leitung 14, die Abwärme des verbrauchten Oxidans zur Verdampfung des unverbrauchten Brennstoffs genutzt wird. Dabei ist nach einer Ausführungsform des Verfahrens die Verdampfungstemperatur geringer als die des Stackabgases. Die Verdampfungstemperatur richtet sich nach der Stöchiometrie des Methanol/Wassergemisches und liegt beispielsweise unter 100°C. Aus dem Kathodenabgas wird im Verdampfer 2 Produktwasser auskondensiert, das im Wasserabscheider 10 von der gasförmigen Phase abgetrennt wird. Die so erhaltene Gasphase wird über eine Gasreinigungsanlage 11 von unerwünschten Emissionen befreit, bevor sie über die Leitung 110 als Abluft an die Umgebung abgegeben wird. Die flüssige Phase aus dem Wasserabscheider 10 wird über die Leitung 109, die über einen Sensor 106 verfügt, in den Wassertank 9 eingespeist. Der Sensor 106 ist mit dem Steuergerät 6 verbunden und liefert dorthin Informationen über die Menge, Druck, Temperatur und/oder Zusammensetzung der flüssigen Phase aus dem Wasserabscheider 10.

Der Verdampfer 2 wird außer über die Leitung 72 auch über die Leitung 122 gespeist. Leitung 122 verbindet den Verdampfer 2 mit der Vorheizung 12, in der, während der Kaltstartphase Methanol, das über ein durch das Steuergerät 6 geregeltes Dosierventil in die Vorheizung 12 strömt, vorgewärmt und/oder gefiltert wird.

In das Steuergerät 6 fließen beispielsweise folgende Informationen ein:

- Über den Sensor 46 die Menge, der Druck, die Temperatur und/oder die Zusammensetzung der aus dem Anodenabgas rückgewonnenen flüssigen Phase.
- Über den Sensor 106 die Menge, der Druck, die Temperatur und/oder die Zusammensetzung der aus dem Kathodenabgas gewonnenen flüssigen Phase.
  - Über ein im Tank angebrachten Sensor oder ein sonstiges dort installiertes Analysengerät die Menge, der Druck, die Temperatur und/oder die Zusammensetzung des Wassers im Wassertank und/oder des Methanols im Methanoltank.
  - Die momentan vom Stack abverlangte Last.
  - Die Zellspannung, die Temperaturverteilung, der Druck etc. des oder der Stacks.
- Mit Hilfe eines zur Verfügung stehenden Algorithmus oder durch eine manuelle Vorgabe bestimmt das Steuergerät dann Sollwerte und steuert die angeschlossenen Regeleinrichtungen wie die Pumpe 7, den Verdichter 3, die Dosierventile in den Leitungen 85, 95 und 812, d.h. die Leitung vom Methanoltank a zur Vorheizung 12, den Verdampfer 2, den Stack 1, die Vorheizung 12 und die Gasreinigungsanlagen 11.
- In Figur 2 ist ein Blockschaltbild einer weiteren DMFC-Anlage zu sehen. Ein wesentlicher Unterschied zu der in Figur 1 gezeigten Anlage besteht darin, dass sowohl Kathoden- als auch 25 Anodenabgas des Stacks 1 in den Verdampfer 2 eingeleitet werden (Leitungen 12a und 12b), in dem das Oxidans, vorzugsweise die Luft vor dem Einlas in den Verdichter 3 erwärmt und das Brennstoffgemisch vor dem Einlass in den Stack 1 verdampft wird. Die Anodenabgas, das im Verdampfer 2 abgekühlt wurde, 30 wird über die Leitung 213 in den Wasserabscheider 13 eingeleitet, wo noch enthaltenes Wasser und/oder Methanol abgeschieden werden, bevor die flüssige Phase über die Leitung 135 in den Mischer 5 und die gasförmige Phase über die Leitung 1311 in eine Gasreinigungsanlage 11, in der sie von un-35 erwünschten Emissionen befreit wird, eingeleitet wird. Zur

Übersichtlichkeit sind die Brennstoffleitungen kurz gestrichelt und die Oxidansleitungen lang gestrichelt gezeichnet.

Bei beiden gezeigten Ausführungsformen wurde der Übersicht halber die Einbindung des Kühlkreislaufs in die Nutzung der Stackabwärme weggelassen. Der Kühlkreislauf wird, falls vorhanden, bevorzugt auch durch den Verdampfer oder ein Gerät zur Vorwärmung der Prozessmedia geleitet.

Als "Brennstoffzellenanlage" wird ein System bezeichnet, das 10 zumindest einen Stack mit zumindest einer Brennstoffzelleneinheit, die entsprechenden Prozessmediumszuführungs- und ableitungskanäle, elektrische Leitungen und Endplatten, gegebenenfalls ein Kühlsystem mit Kühlmedium und die gesamte Brennstoffzellenstack-Peripherie (Reformer, Verdichter, Vor-15 heizung, Gebläse, Heizung zur Prozessmediumvorwärmung, etc.) umfasst.

Als Stack wird ein Stapel mit zumindest einer Brennstoffzelleneinheit mit den dazugehörigen Leitungen und, falls vorhan-20 den, zumindest einem Teil des Kühlsystems bezeichnet.

25

30

35

Im Kühlsystem kann ein Frostschutzmittel, das nicht elektrisch leitfähig ist, enthalten sein. Andere Aggregate werden entweder durch die Isolationsmethoden (S.o.) und/oder lokale Heizgeräte auf der Temperaturen oberhalb des Gefrierpunktes, die je nach betroffenem Aggregat verschieden sein kann, (wenn z.B. eine Wasserleitung betroffen ist, so ist der Gefrierpunkt ein anderer als bei einer Wasser/Methanol-Gemischleitung) gehalten wird.

Mit der Erfindung wird eine DMFC-Anlage offenbart, die bei hohen Betriebstemperaturen (HTM-Brennstoffzelle) eine Optimierung des energetischen und treibstoffbezogenen Wirkungsgrades durch Nutzung der Abwärme des Stacks realisiert.

PCT/DE00/03238

WO 01/22512

25

30

1. Brennstoffzellenanlage mit zumindest einem Brennstoffzellenstapel, Prozessmediumsversorgungsleitungen, elektrischen Leitungen und vorgeschaltetem Verdampfer, bei der zumindest eine Leitung vorgesehen ist, durch die die Wärme von zumindest einem Teil des Brennstoffzellenstapels in zumindest einem anderen Gerät nutzbar ist.

- 2. Brennstoffzellenanlage nach Anspruch 1, bei der der Verdampfer im Brennstoffzellenstapel integriert ist und/oder mit dem Brennstoffzellenstapel in einem Gehäuse untergebracht ist.
- 3. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, die einen Wärmetauscher durch den zumindest das Anodenund/oder das Kathodenabgas geleitet wird, umfasst.
- Brennstoffzellenanlage nach einem der vorstehenden Ansprü che, bei der der Verdampfer und ein Kondensator ein Gerät sind.
  - 5. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorstehenden Ansprüche bei der eine Gasreinigungsanlage vorgesehen ist.
  - 6. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei der zumindest ein Teil eines Moduls, ein Tank und/oder eine Leitung eine Isolation und/oder ein lokales Heizelment hat.
  - 7. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei der zumindest eine Zuführöffnung einer Prozessmedium- und/oder Kühlmittelzuführleitung verschließbar ist.
- 35 8. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei der dem Brennstoffzellenstapel ein Filter vorgeschaltet ist.

9. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorstehenden Ansprüche bei der ein Steuergerät und zumindest ein Analysengerät in der Anlage vorgesehen ist, in das Informationen über aktuelle Messwerte eingespeist werden und das anhand eines Vergleichs der vorgegebenen und/oder errechneten Sollwerte Regeleinrichtungen der Anlage so steuert, dass die gemessenen Istwerte in Übereinstimmung mit den Sollwerten gebracht werden.

10

20

- 10. Brennstoffzellenanlage bei der zum Starten der Anlage eine Starterpatrone vorgesehen ist, in der das zur Umsetzung an der Anode geeignete Methanol/Wassergemisch fertig vorliegt.
- 15 11. Brennstoffzellenanlage, die einen Wasserstoffspeicher hat.
  - 12. Verfahren zum Betrieb einer Brennstoffzellenanlage, bei dem Abwärme zumindest eines Teils eines Brennstoffzellenstapels genutzt wird.
  - 13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem die Abwärme in einem zu beheizenden Gerät der Brennstoffzellenanlage genutzt wird.
- 25 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13, bei dem wiederverwertbaren Bestandteile des Brennstoffzellenstapelabgases rückgewonnen und/oder im Kreis geführt werden.
- 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, bei dem aus dem Abgas einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle durch Einleiten in einen Wärmetauscher, wie einen Verdampfer, ein Gerät zur Vorwärmung der Prozessmedia und/oder einen Kondensator Wasser und/oder Methanol rückgewonnen wird.
- 35 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, bei dem das Abgas der Anlage durch eine Gasreinigungsanlage geführt wird.

PCT/DE00/03238

- 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, wobei der Brennstoffzellenstapel bei einer Betriebstemperatur zwischen 80°C und 300°C betrieben wird.
- 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 17, bei dem zumindest ein Teil eines Moduls, ein Tank und/oder eine Leitung der Anlage isoliert und/oder während der Ruhephase der Anlage beheizt wird.
- 10 19. Verfahren zum Betrieb einer Direkt-Methanol-Brennstoffzellenanlage, bei dem die Betriebstemperatur des Verdampfers
  geringer als die Temperatur des Brennstoffzellenstapelabgases
  ist.
- 15 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 19, bei dem während des Kaltstartens als Brennstoff Wasserstoff in den Brennstoffzellenstapel eingeleitet wird.
- 21. Verfahren nach Anspruch 20, bei dem Wasserstoff aus dem 20 Brennstoffzellenstapelabgas während des Kaltstartens weiterverwertet und/oder in die Gasreinigungsanlage eingeleitet wird.
- 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 21, bei dem das Kühlmedium während des Kaltstartens der Anlage im Gleichstrom geführt wird.
- 23. Verfahren nach Anspruch 22, bei dem nach erfolgtem Kaltstart durch ein Umschalten des Kühlmediums auf Gegenstrom ein
   30 möglichst gleichmäßiges Temperaturprofil erhalten wird.
  - 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 23, bei dem das Prozessmedium und/oder das Kühlmedium vor der Einleitung in den Brennstoffzellenstapel gefiltert wird.
  - 25. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 24, bei dem ein Steuergerät eingesetzt wird, das zur Optimierung des Wir-

kungsgrades der Anlage zumindest einen gemessenen Istwert zumindest eines Analysengeräts der Anlage aufnimmt, mit einem vorgegebenen oder errechneten Sollwert vergleicht und zumindest eine angeschlossene Regeleinrichtung so steuert, dass eine Übereinstimmung des Istwertes mit dem Sollwert erreicht wird.

- 26. Verfahren nach Anspruch 15, bei dem ein Wasserstoffspeicher durch Elektrolyse von Wasser und/oder einem Wasser-Methanolgemisch wiederaufgefüllt wird.
- 27. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die zweite Abwärme genutzt wird.
- 15 28. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem während des Kaltstartens der Brennstoff dem Brennstoffzellenstapel flüssig und/oder aus eine Starterpatrone zugeführt wird.

